

Herstellung von 3-Methylbut-1-en durch Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von 3-Methylbut-1-en durch Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol in Gegenwart eines mesoporösen Aluminiumoxids mit einheitlicher Porenstruktur als Katalysator.

C₅-Olefine, insbesondere Methylbutene, sind in der Industrie begehrte Einsatzstoffe. Besonders 2-Methylbut-1-en ist ein in der Parfümindustrie und zur Herstellung von Isopren häufig verwendeter Einsatzstoff. 3-Methylbut-1-en kann als Monomer oder Comonomer zur Herstellung von Polymeren bzw. Copolymeren genutzt werden. Prinzipiell ist 3-Methylbut-1-en zwar in C₅-Fraktionen, wie z. B. Leichtbenzin, enthalten. Der Gehalt an 3-Methylbut-1-en in solchen Fraktionen beträgt allerdings nur von ca. 1 bis 5 Massen-%. Zudem ist die Isolierung von 3-Methylbut-1-en aus solchen Fraktionen relativ aufwändig.

Im Stand der Technik sind einige Verfahren zur Herstellung von 3-Methylbut-1-en beschrieben. Methylbutene können industriell z. B. durch Metathesereaktionen hergestellt werden. So beschreibt DE 199 32 060 die Herstellung von Pentenen und Methylbutenen ausgehend von einem C₄-Olefine aufweisenden Kohlenwasserstoffstrom.

In JP 62-108827 wird die Herstellung von 3-Methylbut-1-en durch partielle Hydrierung von Isopren beschrieben.

In US 4,234,752 wird die Herstellung von 3-Methylbut-1-en durch Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol in Gegenwart eines mit KOH-modifizierten γ -Aluminiumoxids als Katalysator beschrieben. Die Dehydratisierung wird in der Gasphase bei 330 °C in Gegenwart von Stickstoff als Trägergas durchgeführt.

In WO 2008/006633 wird die Herstellung von 3-Methylbut-1-en auf Basis von Isobuten enthaltenden Olefingemischen über drei Verfahrensschritte beschrieben. Bei diesem Verfahren wird zunächst Isobuten hydroformyliert, das Hydroformylierungsprodukt 3-Methylbutanal zu 3-Methylbutan-1-ol hydriert und anschließend aus dem erhaltenen Alkohol Wasser abgespalten. Für die Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol zu 3-Methylbut-1-en werden vorzugsweise basisch modifizierte Aluminiumoxide verwendet. Bei der im Beispiel beschriebenen Dehydratisierung bei 340 °C und 0,15 MPa in der Gasphase wird als Katalysator ein mit 1,5 Massen-% Bariumverbindungen (berechnet als Bariumoxid) modifiziertes γ -Aluminiumoxid eingesetzt. Das Produkt enthielt neben 94,5 Massen-% 3-

Methylbut-1-en als Wertprodukt zusätzlich 3-Methylbut-2-en, 2-Methylbut-1-en und Di-(3-methylbutyl)ether als Nebenprodukte.

Nach dem Stand der Technik, wie in US 4,234,752 ,WO 2005/080302 und WO 2008/006633 dargelegt, kann durch die basische Modifizierung der bei der Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol verwendeten Aluminiumoxide zu einer Verbesserung der Ausbeuten an 3-Methylbut-1-en führen.

Es ist allgemein bekannt, dass auch unmodifizierte, acide Aluminiumoxide für die Spaltung von Alkoholen zu Olefinen verwendet werden können. Die Isomerenverteilung der durch die Dehydratisierung des Alkohols erhalten innen- und endständigen Olefin-Isomeren wird maßgebend durch Acidität des Katalysators bestimmt. Durch gezielte Modifizierung der Aluminiumoxide mit Basen kann die Selektivität der Bildung von endständigen α -Olefinen aus primären Alkoholen verbessert werden.

Mit keinem der im Stand der Technik beschriebenen Verfahren ist es möglich, auf einfache Weise mit befriedigenden Umsätzen und hohen Selektivitäten 3-Methylbut-1-en auf Basis von 3-Methylbutan-1-ol herzustellen.

Es war deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von 3-Methylbut-1-en durch Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol an unmodifizierten Aluminiumoxiden zu finden.

Aluminiumoxid kann in Abhängigkeit von dem Herstellverfahren und der Temperaturbehandlung in verschiedenen strukturellen Formen auftreten. Im Allgemeinen werden Aluminiumoxide nach Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (VCH Weinheim, Band 7, 1974) in drei Klassen untergliedert, nämlich in die α -Modifikation, die sogenannten γ -Formen und in die Sonderformen. Abgesehen von der thermodynamisch stabilsten Form dem α -Aluminiumoxid (Korund) handelt sich bei den anderen Aluminiumoxid-Modifikationen um oberflächenreiche Oxide. Die γ -Aluminiumoxid-Formen werden weiter in eine γ - und in eine δ -Gruppe unterteilt. Der wichtigste Vertreter der γ -Gruppe, zu der auch der η -Aluminiumoxid zählt ist γ -Aluminiumoxid. Die δ -Gruppe umfasst die Hochtemperaturformen wie z. B. δ - und ρ -Aluminiumoxid. Die wichtigste katalytische Eigenschaft vom Aluminiumoxid beruht auf der Anwesenheit saurer Zentren, die prinzipiell bei jeder Aluminiumoxid-Modifikation zu finden sind. Darüber

hinaus wird der Umsatz und die Selektivität der chemischen Reaktionen durch die Porenstruktur und die innere Oberfläche der Aluminiumoxide beeinflusst.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass 3-Methylbut-1-en auf besonders einfache Weise durch Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol hergestellt werden kann, indem man als Katalysator ein mesoporöses Aluminiumoxid mit einheitlicher Porenstruktur verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von 3-Methylbut-1-en durch Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol an einem Aluminiumhaltigen Oxid in einem Temperaturbereich von 200 bis 450 °C in der Gas- oder Flüssig/Gas-Mischphase dadurch gekennzeichnet, dass

ein Aluminiumhaltiges Oxid mit überwiegend mesoporöser Porenstruktur, dessen:

- a) relativer Anteil an Makroporen kleiner als 15 % ist;
- b) Verteilung der Porendurchmesser ein monomodales Maximum im Bereich der Mesoporen von 3,6 bis 50 nm aufweist;
- c) mittlerer Porendurchmesser aller Poren im Bereich der Meso- und Makroporen von 5 bis 20 nm liegt;
- d) Zusammensetzung zu mehr als 80 % aus gamma-Aluminiumoxid besteht, eingesetzt wird.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Gemisch, enthaltend 3-Methylbut-1-en und 2-Methylbut-1-en und/oder 3-Methylbut-2-en, wobei der Massenanteil von 3-Methylbut-1-en zumindest 90 Massen-% beträgt und der Massenanteil an 2-Methylbut-1-en und/oder 3-Methylbut-2-en weniger als 10 Massen-% beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende Vorteile auf:

- a) Es können preiswerte, kommerziell erhältliche Aluminiumoxide, die häufig bereits in der gewünschten Form vorliegen,
- b) ohne Nachbehandlung eingesetzt werden.

Dadurch ergibt sich ein Kostenvorteil. Weiterhin weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren eine hohe Aktivität und Produktselektivität auf.

Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Dehydratisierung von 3-Methylbutanol zu 3-Methylbut-1-en werden spezielle γ -Aluminiumoxide eingesetzt. Es werden vorzugsweise mesoporöses Aluminiumoxide mit einheitlicher Porenstruktur verwendet. Die erfindungsgemäß verwendeten γ -Aluminiumoxide weisen folgende Merkmale auf:

der relative Anteil des Porenvolumens von Makroporen (Porendurchmesser von 50 nm bis 100 μm) im Porendurchmesserbereich von 3,6 nm bis 100 μm , ermittelt durch Hg-Porosimetrie, liegt unter 15 %. (das relative Porenvolumen der Makroporen ist das Verhältnis des Porenvolumens über den gesamten Makroporenbereich zum Gesamtporenvolumen). Insbesondere liegt dieses Verhältnis unter 10 %, ganz besonders unter 5 %.

Vorzugsweise liegt der mittlere Porendurchmesser aller Poren mit einem Durchmesser von 3,6 nm bis 100 μm zwischen 5 und 20 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 6 und 12 nm. (bestimmt durch Hg-Porosimetrie)

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß eingesetzten γ -Aluminiumoxide ein monomodales Maximum im Porendurchmesserbereich von 3,6 bis 50 nm auf, (insbesondere im Porendurchmesserbereich von 5 bis 20 nm.) (bestimmt durch Hg-Porosimetrie)

Die durch Röntgenbeugungsanalyse (XRD) ermittelte Phasenzusammensetzung des erfindungsgemäß eingesetzten Aluminiumoxids besteht zu über 80 %, insbesondere zu über 85 %, ganz besonders zu über 90 % aus γ -Aluminiumoxid.

Die BET-Oberfläche des erfindungsgemäß verwendeten Aluminiumoxids liegt im Bereich von 120 bis 360 m^2/g , insbesondere im Bereich von 150 bis 200 m^2/g .

Der eingesetzte Katalysator besteht zu über 99 Massen-% aus Aluminiumoxid. Weiterhin kann er Titandioxid, Siliziumdioxid und bis zu 0,2 Massen-% Alkalimetalloxide aufweisen.

Bei der Charakterisierung von porösen Materialien, darunter der erfindungsgemäßen Aluminiumoxiden, werden nach IUPAC-Norm (Manual on Catalyst Characterization in Pure & Appl.Chem.Vol.63, pp.1227,1991) Poren mit Porendurchmesser kleiner als 2 nm als Mikroporen, Poren mit Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm als Mesoporen und Poren mit Durchmesser größer als 50 nm als Makroporen bezeichnet.

Für die Bestimmung der Porenradienverteilung PRV und des Porenvolumens PV von Katalysatoren im Meso- und Makroporenbereich nach DIN 66133 wird die Hochdruck-Quecksilber-Porosimetrie angewandt. Dieses Messverfahren beruht darauf, dass flüssiges Quecksilber die Porenoberfläche nicht benetzt. Es dringt nur unter Einwirkung eines äußeren Druckes in Poren ein. Dieser Druck ist eine Funktion der Porengröße. Der kleinst zu erfassende Porendurchmesser ist durch den angewandten Quecksilber-Enddruck limitiert.

Für die Bestimmung der BET-Oberfläche, der Porenradienverteilung PRV und des Porenvolumens PV im Mikro- und Mesoporenbereich wird die Stickstoff-Adsorption bei 77 K angewandt. Dabei wird mittels volumetrischer Messungen bei konstanter Temperatur bei 77 K die Menge an Adsorptiv (N_2) in Abhängigkeit vom Relativdruck ermittelt. Aus den erhaltenen Daten werden Adsorptions-, bzw. Desorptionsisotherme erstellt und die BET-Oberfläche, die Porenradienverteilung PRV und der mittlere Porendurchmesser berechnet. Für die Bestimmung der BET-Oberfläche nach DIN 66131 wurde die N_2 -Adsorptionsisotherme in relativen Druckbereich (p/p_0) zwischen 0,1 und 0,3 herangezogen und die Oberfläche nach Braunauer-Emmet - Teller-Gleichung ermittelt. Die Auswertung beruht auf der Annahme einer monomolekularen Bedeckung der inneren Oberfläche der Partikel, woraus die zahlenmäßige Größe der Oberfläche berechnet werden kann.

Die Ermittlung der BET-Oberflächen der Aluminiumoxide in der vorliegenden Erfindung wurde ein Sorptionsgerät von Typ ASAP 2400 der Firma Micrometics verwendet.

Das Porenvolumen PV und die Porenradienverteilung PRV im Meso- und Makroporenbereich wurde nach DIN 66133 mit Hg-Porosimeter vom Typ Pascal 140/440 der Firma Porotec bestimmt. Der maximale Hg-Druck der Messstation ist auf 400 MPa (4000 bar) limitiert.

Das Gerät ermöglicht Porenvolumen PV und Porenradienverteilung PRV von Poren mit Durchmessern D_p von 3,6 nm bis 100 μm zu ermitteln. Aus dem gemessenen Gesamtporenvolumen können die prozentualen relativen Anteile am Mesoporenvolumen mit D_p von 3,6 bis 50 nm und am Makroporenvolumen mit $D_p > 50$ nm bestimmt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Dehydratisierung in der Gas- oder Flüssig/Gas-Mischphase durchgeführt werden. Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich und an suspendierten oder stückigen, im Festbett angeordneten Katalysatoren durchgeführt werden. Die Wasserabspaltung wird wegen der einfachen Abtrennung der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgemisch bevorzugt an festen Katalysatoren im Temperaturbereich von 200 bis 450 °C in der Gas- oder Gas/Flüssig-Mischphase durchgeführt. Besonders bevorzugt wird eine kontinuierliche Dehydratisierung an einem im Festbett angeordneten Katalysator durchgeführt.

Die Katalysatoren werden vorzugsweise in Form von Kugeln, Tabletten, Zylindern, Strangextrudaten oder Ringen eingesetzt.

Die Dehydratisierung von 3-Methyl-butan-1-ol kann z. B. adiabatisch, polytrop oder praktisch isotherm, d. h. mit einer Temperaturdifferenz von typischerweise kleiner als 10 °C,

durchgeführt werden. Der Verfahrensschritt kann ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Im letzteren Fall können alle Reaktoren, zweckmäßig Rohrreaktoren, adiabatisch oder praktisch isotherm betrieben werden. Ebenfalls ist es möglich, einen oder mehrere Reaktoren adiabatisch und die anderen praktisch isotherm zu betreiben. Bevorzugt wird die Wasserabspaltung im geraden Durchgang betrieben. Sie kann jedoch auch unter Produktrückführung betrieben werden. Bei Betrieb im geraden Durchgang beträgt die spezifische Katalysatorbelastung 0,01 bis 30 bevorzugt von 0,1 bis 10 kg Alkohol je kg Katalysator und je Stunde. Bei der Wasserabspaltung beträgt die Temperatur in der Katalysatorschicht vorzugsweise 200 bis 450 °C, insbesondere 250 bis 320 °C. Die Wasserabspaltung (Dehydratisierung) kann unter vermindertem Druck, Überdruck oder bei Normaldruck durchgeführt werden.

Um eine möglichst hohe Selektivität hin zum 3-Methylbut-1-en zu erzielen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn nur ein Teilumsatz des eingesetzten Alkohols angestrebt wird. Bevorzugt wird der Umsatz im geraden Durchgang auf 30 bis 90 % begrenzt.

Das erfindungsgemäße 3-Methylbut-1-en, welches insbesondere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden kann, enthält vorzugsweise kleiner gleich 10 Massen-%, bevorzugt kleiner gleich 1 Massen-% und besonders bevorzugt von 0,001 bis 1 Massen-% 2-Methylbut-1-en und/oder 3-Methylbut-2-en. Ein bevorzugtes Gemisch enthält 3-Methylbut-1-en und 2-Methylbut-1-en und/oder 3-Methylbut-2-en, wobei der Massenanteil von 3-Methylbut-1-en zumindest 90 Massen-% beträgt und der Massenanteil an 2-Methylbut-1-en und/oder 3-Methylbut-2-en weniger als 10 Massen-% beträgt. Vorzugsweise weist das Gemisch zumindest 99 Massen-% und besonders bevorzugt von 99,000 bis 99,999 Massen-% 3-Methylbut-1-en und bevorzugt kleiner gleich 1 Massen-% und besonders bevorzugt von 0,001 bis 1 Massen-% 2-Methylbut-1-en und/oder 3-Methylbut-2-en auf, wobei sich die Anteile zu 100 % addieren.

Beispiele

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren erläutern.

Als Katalysatoren für die Beispieldehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol wurden kommerziell zugängliche Aluminiumoxide. Die Ergebnisse der Charakterisierung der Katalysatoren nach den oben beschriebenen Messmethoden sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Charakterisierung der Aluminiumoxide

Bezeichnung des Aluminiumoxids		SP 537	SP 538 F	LD 350	SA 31132
Hersteller		Axens	Axens	Alcoa	Saint Gobain
spez. PV (ges., mit Cyclohexan)	[cm ³ /g]	0,65	0,71	0,73	0,89
spez. PV (PRV Hg, Dp > 3,6 nm)	[cm ³ /g]	0,61	0,62	0,49	0,80
spez. PV (PRV Hg, Dp > 3,6 nm bis 50 nm)	[cm ³ /g]	0,59	0,60	0,25	0,37
spez. PV (PRV Hg, Dp > 50 nm / Makroporen)	[cm ³ /g]	0,01	0,02	0,24	0,43
rel. PV -Makroporen (PRV Hg, Dp > 50 nm)	[%]	2,14	2,43	48,67	53,81
mittlerer Dp (PRV Hg, Dp > 3,6 nm)	[nm]	8,6	9,8	39,1	63,4
rel. PV -Makroporen (bezogen auf ges.PV)	[%]	2,0	2,1	32,5	48,4
rel. PV -Mesoporen (bezogen auf ges.PV)	[%]	91,4	84,9	34,2	41,6
rel. PV -Mikroporen (bezogen auf ges.PV)	[%]	6,6	13,0	33,3	10,0
spez. innere Oberfl. (ges./ BET)	[m ² /g]	197	261	355	59

Die in Tabelle 1 aufgelisteten Aluminiumoxide SP 537 und SP 538 F sind Beispiele für die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren. Wie aus der Tabelle 1 zu entnehmen ist, weisen sie einen hohen Anteil an Mesoporen auf. Der relative Makroporenanteil an Gesamtporenvolumen im Bereich der Porenweiten zwischen 3,6 nm und 100 µm liegt unter 5 %. Die beiden nicht erfindungsgemäße Aluminiumoxide LD 350 und SA 31132 weisen hingegen bei hohen Anteilen an Makroporen geringe Anteile an Mesoporen auf.

Beispiel 1: Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol (nicht erfindungsgemäß)

3-Methylbutan-1-ol mit einer Reinheit von 99,81 Massen-% wurde in einem elektrisch beheizten Durchfluss-Festbettreaktor am Aluminiumoxid-Katalysator LD 350 in Kugelform (2

- 3 mm Kugel) mit einer Schüttdichte von $0,59 \text{ g/cm}^3$ umgesetzt. Vor dem Eintritt in den Reaktor wurde das flüssige Edukt in einem vorgeschalteten Verdampfer bei 220°C verdampft. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 300 und 330°C wurden stündlich $13,6 \text{ g}$ 3-Methylbutan-1-ol durch $23,7 \text{ g}$ Katalysator in der Gasphase, entsprechend einem WHSV-Wert von $0,57 \text{ h}^{-1}$, durchgeleitet. Die spezifische Katalysatorbelastung WHSV (Weight-Hourly-Space-Velocity) wird in Gramm Edukt pro Gramm Katalysator pro Stunde ausgedrückt. Der Reaktionsdruck betrug $0,15 \text{ MPa}$. Das gasförmige Produkt wurde in einem Kühler abgekühlt und in einer Glasvorlage gesammelt. Das Produkt hatte wasserfrei gerechnet folgende Zusammensetzung:

Tabelle 2. Ergebnisse der Dehydratisierung am Aluminiumoxid-Katalysator LD 350

Reaktor-Temperatur [$^\circ\text{C}$]	300	310	320	330
Zusammensetzung	Massen-%	Massen-%	Massen-%	Massen-%
3-Methyl-Buten-1	14,40	22,71	33,99	41,51
2-Methyl-Buten-1	0,23	0,40	0,72	1,07
2-Methyl-Buten-2	0,66	1,18	2,12	3,13
3-Methyl-Butanol-2	0,04	0,04	0,04	0,03
3-Methyl-Butanol-1	48,08	35,52	26,89	22,32
Di-3-Methylbutylether	36,20	39,67	35,77	31,24
Rest/Hochsieder	0,39	0,47	0,48	0,69
C5-Olefin-Isomere (normiert)				
3-Methyl-Buten-1 [%]	94,17	93,47	92,31	90,82
2-Methyl-Buten-1 [%]	1,49	1,65	1,95	2,34
2-Methyl-Buten-2 [%]	4,34	4,88	5,75	6,84

In Tabelle 2 ist neben der Zusammensetzung des Produktes die auf 100 % normierte Verteilung der C₅-Olefinisomere angegeben. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wurde bei einer Reaktionstemperatur von 330°C ein 3-Methylbut-1-en- Gehalt von rd. 41,5 Massen-% erzielt. Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt die Bildung an Wertprodukt 3-Methylbut-1-en zu. Als Nebenprodukt der 3-Methylbutan-1-ol-Spaltung wird hauptsächlich der Ether des 3-Methylbutan-1-ols Di-3-Methylbutylether (Diisomylether) gebildet.

Beispiel 2: Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol (nicht erfindungsgemäß)

3-Methylbutan-1-ol mit einer Reinheit von 99,81 Massen-% wurde in einem elektrisch beheizten Durchfluss-Festbettreaktor am Aluminiumoxid-Katalysator SA 31132 (Extrudate von 3 mm Durchmesser und 3 bis 4 mm Länge) mit einer Schüttdichte von $0,52 \text{ g/cm}^3$ umgesetzt.

Vor dem Eintritt in den Reaktor wurde das flüssige Edukt, wie im Beispiel 1, in einem

vorgeschalteten Verdampfer bei 220 °C verdampft. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 300 und 330 °C wurden stündlich 13,0 g 3-Methylbutan-1-ol durch 22,0 g Katalysator in der Gasphase, entsprechend einem WHSV-Wert von 0,57 h⁻¹, durchgeleitet. Der Reaktionsdruck betrug 0,15 MPa. Das gasförmige Produkt wurde in einem Kühler abgekühlt und in einer Glasvorlage gesammelt. Das Produkt hatte wasserfrei gerechnet folgende Zusammensetzung:

Tabelle 3. Ergebnisse der Dehydratisierung am Aluminiumoxid-Katalysator SA 31132

Reaktor-Temperatur [°C]	300	310	320	330
Zusammensetzung	Massen-%	Massen-%	Massen-%	Massen-%
3-Methyl-Buten-1	8,66	17,07	28,88	41,52
2-Methyl-Buten-1	0,04	0,08	0,14	0,26
2-Methyl-Buten-2	0,09	0,23	0,45	0,89
3-Methyl-Butanol-2	0,03	0,00	0,03	0,05
3-Methyl-Butanol-1	73,94	50,52	37,36	22,52
Di-3-Methylbutylether	16,58	31,41	32,22	33,52
Rest/Hochsieder	0,65	0,69	0,92	1,26
C5-Olefin-Isomere (normiert)				
3-Methyl-Buten-1 [%]	98,49	98,23	98,00	97,33
2-Methyl-Buten-1 [%]	0,45	0,44	0,48	0,60
2-Methyl-Buten-2 [%]	1,07	1,33	1,51	2,07

In Tabelle 3 ist neben der Zusammensetzung des Produktes die auf 100 % normierte Verteilung der C5-Olefinisomere angegeben. Wie aus der Tabelle 3 zu entnehmen ist, wurden an dem nicht erfindungsgemäßen Katalysator SA 31132 unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wie im Beispiel 1 vergleichbare Gehalte an Wertprodukt 3-Methylbut-1-en erzielt. Die Selektivität der Spaltung von 3-Methylbutan-1-ol wird durch die Bildung von Di-(3-methylbutyl)ether gemindert.

Unter den gewählten Reaktionsbedingungen wurde bei einer Reaktionstemperatur von 330 °C ein 3-Methylbut-1-en- Gehalt von rd. 41,5 Massen-% erzielt.

Beispiel 3: Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol (erfindungsgemäß)

3-Methylbutan-1-ol mit einer Reinheit von 99,81 Massen-% wurde in einem elektrisch beheizten Durchfluss-Festbettreaktor am Aluminiumoxid-Katalysator SP 537 in Kugelform (1,7 bis 2,1 mm Perlen) mit einer Schüttdichte von 0,58 g/cm³ umgesetzt. Vor dem Eintritt in den Reaktor wurde das flüssige Edukt in einem vorgeschalteten Verdampfer bei 220 °C verdampft. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 250 und 300 °C wurden stündlich 13,6 g

3-Methylbutan-1-ol durch 26,0 g Katalysator in der Gasphase, entsprechend einem WHSV-Wert von $0,52 \text{ h}^{-1}$, durchgeleitet. Der Reaktionsdruck betrug wie im Beispiel 1 0,15 MPa. Das gasförmige Produkt wurde in einem Kühler abgekühlt und in einer Glasvorlage gesammelt. Das Produkt hatte wasserfrei gerechnet folgende Zusammensetzung:

Tabelle 4. Ergebnisse der Dehydratisierung am Aluminiumoxid-Katalysator SP 537

Reaktor-Temperatur [°C]	250	260	270	280	290	300
Zusammensetzung	Massen-%	Massen-%	Massen-%	Massen-%	Massen-%	Massen-%
3-Methyl-Buten-1	38,79	56,65	87,45	86,08	72,87	54,25
2-Methyl-Buten-1	0,09	0,19	0,76	2,60	5,87	10,23
2-Methyl-Buten-2	0,66	1,43	4,27	10,82	20,88	34,99
3-Methyl-Butanol-2	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
3-Methyl-Butanol-1	24,60	14,95	3,91	0,02	0,00	0,00
Di-3-Methylbutylether	35,47	26,36	3,28	0,00	0,00	0,00
Rest/Hochsieder	0,37	0,39	0,32	0,47	0,38	0,52
C5-Olefin-Isomere (normiert)						
3-Methyl-Buten-1 [%]	98,10	97,20	94,56	86,51	73,15	54,54
2-Methyl-Buten-1 [%]	0,22	0,33	0,82	2,62	5,89	10,29
2-Methyl-Buten-2 [%]	1,68	2,46	4,62	10,87	20,96	35,18

Wie aus der Tabelle 4 zu entnehmen ist, wurden am erfindungsgemäßen Katalysator bereits bei niedrigen Reaktionstemperaturen oberhalb 260 °C Gehalte an 3-Methylbut-1-en von über 56 Massen-% erreicht. Das optimale Temperaturbereich für die Erzielung hoher Ausbeuten an 3-Methylbut-1-en liegt unter der gewählten Katalysatorbelastung bei 270 - 280 °C. In diesem Temperaturbereich werden sehr hohe 3-Methylbut-1-en- Gehalte von über 86 Massen-% erzielt. Bei einer Reaktionstemperatur von 280 °C und höher wird das Edukt 3-Methylbutan-1-ol am erfindungsgemäßen Katalysator vollständig zu C₅-Olefinen und Wasser umgesetzt. Der Anteil an 3-Methylbut-1-en im C₅-Olefinmisch nimmt mit der Temperaturerhöhung bei konstant gehaltener Katalysatorbelastung wie erwartet, aufgrund der Isomerisierung des gebildeten 3-Methylbut-1-en zu innenständigen C₅-Olefinisomere, ab. Ein Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 4 mit den Ergebnissen in den Tabellen 2 und 3 zeigt, dass der erfindungsgemäße Katalysator SP 537 im Vergleich zu den nicht erfindungsgemäßen Katalysatoren eine deutlich höhere Aktivität und Selektivität aufweist.

Beispiel 4: Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol (erfindungsgemäß)

3-Methylbutan-1-ol mit einer Reinheit von 99,81 Massen-% wurde in einem elektrisch beheizten Durchfluss-Festbettreaktor am Aluminiumoxid-Katalysator SP 538 F in Trilobform (1,8 mm Trilobes) mit einer Schüttdichte von $0,55 \text{ g/cm}^3$ umgesetzt. Die Porenstruktur des SP Katalysators 587 F ist weitgehend mit der Porenstruktur des im Beispiel 3 eingesetzten

Katalysators SP 537 vergleichbar (s. Tabelle 1). Vor dem Eintritt in den Reaktor wurde das flüssige Edukt in einem vorgeschalteten Verdampfer bei 220 °C verdampft. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 280 und 300 °C wurden stündlich 13,6 g 3-Methylbutan-1-ol durch 24,7 g Katalysator in der Gasphase, entsprechend einem WHSV-Wert von 0,55 h⁻¹, durchgeleitet. Der Reaktionsdruck betrug wie in vorangegangenen Beispielen 0,15 MPa. Das gasförmige Produkt wurde in einem Kühler abgekühlt und in einer Glasvorlage gesammelt. Das Produkt hatte wasserfrei gerechnet folgende Zusammensetzung:

Tabelle 5. Ergebnisse der Dehydratisierung am Aluminiumoxid-Katalysator SP 538 F

Reaktor-Temperatur [°C]	280	290	300
Zusammensetzung	Massen-%	Massen-%	Massen-%
3-Methyl-Buten-1	87,44	91,37	84,51
2-Methyl-Buten-1	0,54	1,71	3,40
2-Methyl-Buten-2	3,04	6,58	11,77
3-Methyl-Butanol-2	0,02	0,00	0,00
3-Methyl-Butanol-1	5,07	0,06	0,00
Di-3-Methylbutylether	3,56	0,01	0,00
Rest/Hochsieder	0,34	0,27	0,33
C5-Olefin-Isomere (normiert)			
3-Methyl-Buten-1 [%]	96,06	91,69	84,78
2-Methyl-Buten-1 [%]	0,60	1,71	3,41
2-Methyl-Buten-2 [%]	3,34	6,60	11,81

Das katalytische Verhalten des Katalysators SP 538F, wie Aktivität und Selektivität, ähnelt dem Verhalten des Katalysators SP 537. Im Temperaturbereich von 280 bis 300 ° C wurden bei vergleichbarer Belastung sehr hohe Gehalte an 3-Methylbut-1-en von über 84 Massen-% erzielt. Unter den gewählten Bedingungen liegt das Ausbeutemaximum bei einer Reaktionstemperatur von 290 °C mit einem 3-Methylbut-1-en-Gehalt von rd. 91,4 Massen-%. Bei dieser Temperatur wird das 3-Methylbutan-1-ol am erfindungsgemäßen Katalysator SP 538 F vollständig zu C₅-Olefinen und Wasser umgesetzt. Im Unterschied zu den nicht erfindungsgemäßen makroporösen Katalysatoren aus dem Beispiel 1 und 2 wird bei Temperaturen oberhalb von 290 °C kein Di-(3-Methylbutyl)ether gebildet.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Methylbut-1-en durch Dehydratisierung von 3-Methylbutan-1-ol an einem Aluminiumhaltigen Oxid in einem Temperaturbereich von 200 bis 450 °C in der Gas- oder Flüssig/Gas-Mischphase, dadurch gekennzeichnet, dass ein Aluminiumhaltiges Oxid mit überwiegend mesoporöser Porenstruktur, dessen:
 - a) relativer Anteil an Makroporen kleiner als 15 % ist ;
 - b) Verteilung der Porendurchmesser ein monomodales Maximum im Bereich der Mesoporen von 3,6 bis 50 nm aufweist;
 - c) mittlerer Porendurchmesser aller Poren im Bereich der Meso- und Makroporen von 5 bis 20 nm liegt;
 - d) Zusammensetzung zu mehr als 80 % aus gamma-Aluminiumoxid besteht, eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der relative Anteil an Makroporen kleiner als 5 % ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Porendurchmesser aller Poren im Bereich der Meso- und Makroporen von 6 bis 12 nm liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumhaltige Oxid zu mehr als 90 % aus gamma-Aluminiumoxid besteht.